

**ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ СЕМЕЙСТВА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$:
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И
ОПТИМИЗАЦИЯ ГРАНИЦЫ С Li АНОДОМ**

Лялин Е.Д.^{1,2}, Ильина Е.А.²

¹ УрФУ имени первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

efim.lyalin.2013@inbox.ru, ilyina@ihite.uran.ru

Аннотация. В ходе работы были получены твердые электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ допированные Nb и Al, максимальной литий-ионной проводимостью при 25 °С обладал состав $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ – $6.3 \cdot 10^{-4}$ См/см. При напылении Al различной толщины - 10, 50 и 150 нм было установлено, что нанесение 150 нм Al снижает сопротивление на границе между твердым электролитом и Li, приводит к более быстрому формированию стабильной границы раздела при комнатной и повышенных температурах.

Ключевые слова: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Li анод, граница электрод | электролит, полностью-твердофазный источник тока

**SOLID ELECTROLYTES OF $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ FAMILY: IMPROVEMENT OF
SYNTHESIS TECHNOLOGY AND INTERFACE OPTIMIZATION WITH Li
ANODE**

Lyalin E.^{1,2}, Il'ina E.²

¹ UrFU named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

² IHTE of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Solid electrolytes based on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ doped with Nb and Al were synthesized; $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ has the maximum lithium-ion conductivity at 25 °C – $6.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Al with various thicknesses - 10, 50, and 150 nm was deposited on solid electrolyte. It was established that the deposition of 150 nm Al leads to the resistance decrease at the interface between solid electrolyte and Li and to a more rapid formation of a stable interface at room and elevated temperatures.

Key words: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, Li anode, electrode | electrolyte interface, all-solid-state batteries

1. Введение

Одной из проблем 21 века является увеличение потребности использования энергетических ресурсов. Наиболее удобными и подходящими для хранения энергии являются электрохимические накопители и

преобразователи энергии, в первую очередь аккумуляторы. Самые высокие значения энергоемкости показывают литий-ионные аккумуляторы, однако одной из существенных проблем данных аккумуляторов является их пожаро- и взрывоопасность. Решить данную проблему можно путем перехода к полностью-твердофазным источникам тока. В качестве твердого электролита для таких источников тока можно рассмотреть соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ). LLZ устойчив в контакте с Li и имеет две структурные модификации: кубическую ($\sim 10^{-4}$ См/см при 25°C) и тетрагональную ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} См/см при 25°C) [1]. Стабилизировать высокопроводящую кубическую модификацию можно только путём введения какого-либо допанта. Исходя из литературных данных, одним из оптимальных является замещение ионов Zr на Nb [1-3], дополнительное введение ионов алюминия может приводит к дальнейшему повышению проводимости. Помимо подбора твердого электролита важной задачей в твердофазных источниках тока является организация оптимального интерфейса между твердым электролитом и твердыми электродами. Стоит отметить, что металлический Li является анодом с рекордной энергоемкостью. Однако, в отличие от жидких (органических) электролитов, поверхность твердых электролитов плохо смачивается Li, в результате чего остаются микроскопические зазоры на интерфейсе твердый электролит|Li. Это приводит к высокому межфазному сопротивлению и неоднородному распределению тока во время работы ячейки. Напыление металлов может быть использовано для уменьшения сопротивления интерфейса и предотвращения образования дендритов Li. Использование Al представляется перспективным из-за его невысокой стоимости и широкой доступности алюминия, а также его способности образовывать Li-Al сплав с небольшим изменением объема и высоким коэффициентом диффузии Li в сплаве [4].

Целью данной работы являлся синтез высокопроводящих твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ при совместном содопировании ионами Nb^{5+} и Al^{3+} менее энергозатратным, по сравнению с традиционным твердофазным методом синтеза, – золь-гель методом. А также исследование влияния толщина буферного слоя Al и последующей термообработки на образование плотной и однородной границы раздела между твердым электролитом и Li анодом.

2. Экспериментальная часть

Твердые электролиты $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0-2.0$) и $\text{Li}_{6.75-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($y=0-0.25$) синтезировали по золь-гель методике [5]. Спрессованные при 240 МПа образцы отжигали при 1150 °C в течение 1 ч на воздухе на Pt подложке. Данные рентгенофазового анализа (РФА) получали с

помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония), Cu K α -излучение, интервал углов рассеяния $2\theta=10 - 65^\circ$. Для измерения электропроводности на торцы образцов наносили Ga-Ag пасту. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя E7-25 (MNIPI, Беларусь) в частотном диапазоне 0.025 – 1000 кГц в интервале температур 20 - 210 °C на воздухе.

Вакуумное напыление слоя Al 10, 50 и 150 нм производили на обе поверхности керамических образцов Li_{6,6}Al_{0,05}La₃Zr_{1,75}Nb_{0,25}O₁₂ (диаметр ~ 10 мм, толщина ~0.7 мм) на установке Q150T S (Quorum Technologies, Великобритания). Симметричные ячейки с Li-электродом были собраны в боксе с сухим аргонem M-BROWN (концентрация H₂O <1 ppm). Толщина и диаметр Li электродов составляли ~200 мкм и ~ 4-5 мм, соответственно. Сопротивление исследуемых ячеек измеряли с помощью потенциостата-гальваностата P5-X с модулем импеданса FRA24 (Elins, Россия) в диапазоне частот 0.001-500 кГц при 25 и 200 °C. Скол симметричных ячеек исследовали методом растровой-электронной спектроскопии (РЭМ) на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия).

3. Результаты и обсуждение

В системе Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Nb_xO₁₂ были синтезированы составы с $x=0-2.0$. Согласно данным РФА составы с $x>0.1$ являлись однофазными и имели кубическую структуру Ia-3d. Максимальной величиной удельной литий-ионной проводимости при комнатной температуре обладает состав Li_{6,75}La₃Zr_{1,75}Nb_{0,25}O₁₂ – $4.0 \cdot 10^{-5}$ См/см. Затем данный состав был продопирован алюминием – Li_{6,75-3y}A_yLa₃Zr_{1,75}Nb_{0,25}O₁₂ ($y=0-0.25$). Согласно данным РФА, пики полученных после спекания образцов соответствуют кубическому Li₇La₃Zr₂O₁₂ с пространственной группой Ia-3d. Образование дополнительных примесных пиков, относящихся к La₂Zr₂O₇, наблюдается при содержании Al более 0.10 моль, что может указывать на нижний предел концентрации по Li, необходимой для образования однофазного кубического LLZ, так как данная примесь образуется при недостатке лития в соединениях на основе Li₇La₃Zr₂O₁₂. Твердый электролит Li_{6,6}Al_{0,5}La₃Zr_{1,75}Nb_{0,25}O₁₂ (LLZNbAl) имеет самые высокие значения общей проводимости – $6.3 \cdot 10^{-4}$ и $3.3 \cdot 10^{-2}$ См см⁻¹ при 25 и 150 °C соответственно. Энергия активации твердых электролитов уменьшается с 39.2 ± 1.0 ($y=0$) до 27.2 ± 0.8 ($y=0.05$), а затем увеличивается до 38.3 ± 1.2 кДж/моль ($y=0.25$). Согласно полученным данным, увеличение проводимости может быть связано с ростом относительной плотности, или/и уменьшение энергии активации (облегчение транспорта ионов). Снижение проводимости может быть связано с недостатком носителей заряда (Li⁺) в структуре, из-за большого содержания Al, и образованием примесных фаз.

В ходе дальнейшего исследования было изучено влияния толщина слоя Al и последующей термообработке на снижение сопротивления на границе между твердым электролитом и Li анодом. Сопротивление $\text{Li}|\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}|\text{Li}$ симметричной ячейки без Al определялось по пересечению полуокружности с осью действительного сопротивления, рис. 1а. Согласно эквивалентной схеме полное сопротивление ячейки является суммой сопротивления электролита и сопротивления на границе раздела между электродами (две симметричные границы) и твердым электролитом. Видно, что общее сопротивление за 14 дней имеет довольно высокое значение ~ 1.6 МОм и существенно не изменяется. Следует отметить, что сопротивление твердого электролита LLZNbAl составляет около 500 Ом при 25 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что высокие значения сопротивления обусловлены межфазным сопротивлением между твердым электролитом и Li, которое составляет ~ 147 кОм см^2 . Этот факт может быть связан с плохой смачиваемостью керамики LLZNbAl литием и, следовательно, с точечным контактом на границе между этими двумя фазами. Из рис. 1б, в, г видно, что напыление алюминия приводит к уменьшению общего сопротивления симметричных ячеек на порядок по сравнению с ячейками без буферного слоя. Сопротивление снижается с 1-го по 14-й день – с 190 до 120 кОм и с 120 до 60 кОм для симметричных ячеек с 10 и 50 нм Al, соответственно (рис. 1б и г). На рис. 1г наблюдается более низкое сопротивление симметричной ячейки с 150 нм Al уже с 1-го дня эксперимента. Сопротивление на границе твердого электролита и Li составляет ~ 2.9 кОм $\cdot \text{см}^2$. Следует отметить, что ячейки с меньшей толщиной напыленного Al (10-50 нм) нуждаются в более длительной разработке, чтобы обеспечить необходимый контакт между электролитом и анодом. Согласно данным РЭМ, напыление алюминия большей толщины (150 нм) привело к однородному покрытию керамики LLZNbAl, по сравнению с толщиной 10 и 50 нм, за счет чего был достигнут более плотный контакт между $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ и Li.

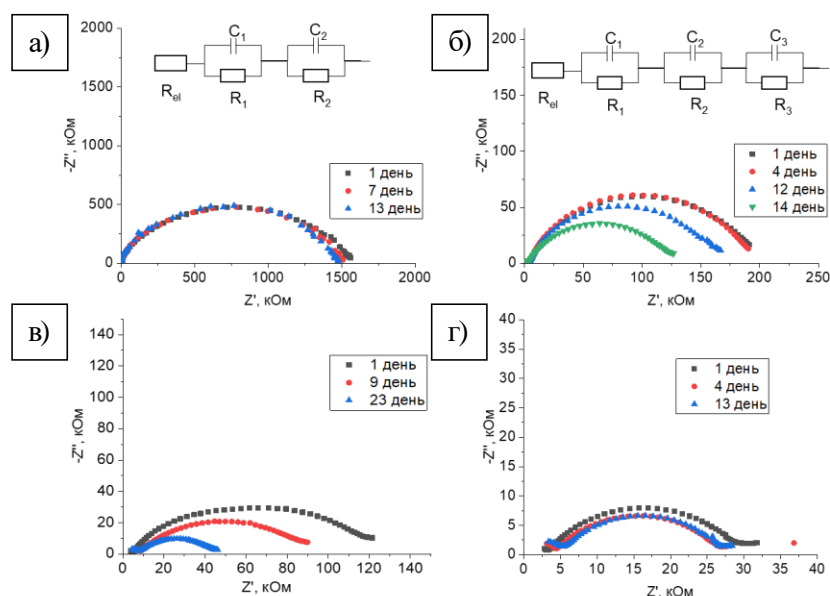


Рисунок 1 – Годографы импеданса симметричных ячеек Li|Al|LLZNbAl|Al|Li с толщиной Al 0 (а), 10 (б), 50 (в) и 150 нм (г) при 25 °С.

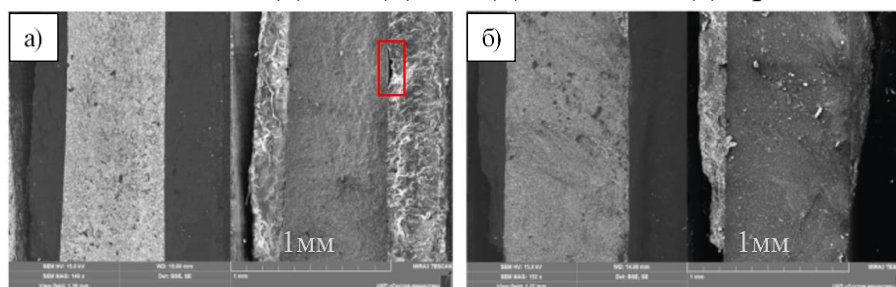


Рисунок 2 – РЭМ микрофотографии скола Li|Al|LLZNbAl|Al|Li ячеек с толщиной слоя Al 50 (а) и 150 нм (б) после экспериментов.

Далее нами было исследовано влияние термообработки на оптимизацию границы Li-Al|LLZNbAl. Повышение температуры до 200 °С (температура плавления Li ~ 180 °С) приводит к значительному снижению сопротивления симметричных ячеек. Сопротивление Li|Al|Li_{6.6}Al_{0.05}La₃Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂|Al|Li ячейки с 10 нм Al уменьшается с 1-го дня эксперимента со 130 до 50 Ом и затем существенно не изменяется. Сопротивления симметричных ячеек с толщиной буферного слоя 50 и 150 нм имели стабилизированные значения сопротивления ~20 и 10 Ом, соответственно. Ячейкам с меньшей толщиной слоя Al требовалось больше времени для достижения стабильных значений сопротивления; такое поведение было установлено для данных ячеек и при комнатной температуре. Однако при повышенной температуре этот процесс занимает меньше времени. Сопротивление на границе раздела равно 6.8 и 1.1 Ом см² при 10 и 150 нм Al, соответственно.

После проведенных экспериментов симметричные ячейки были разобраны, литиевый анод сохранял металлический блеск, деградации твердого электролита на сколе Li|Al|Li_{6.6}Al_{0.05}La₃Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂|Al|Li ячейки также не наблюдалось.

Согласно данным РФА и РЭМ, можно предположить, что напыленный алюминия образует сплав с литием, при этом доля алюминия в данном сплаве составляет лишь доли процентов и Al выполняет функцию обеспечения плотного контакта между электролитом и анодом.

4. Выводы

В ходе работы были получены твердые электролиты – $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0-2.0$) и $\text{Li}_{6.75-3y}\text{Al}_y\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ ($y=0-0.25$) со структурой Ia-3d. Максимальной общей литий-ионной проводимостью при комнатной температуре в данных системах обладают составы $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ – $4.0 \cdot 10^{-5}$ См/см и $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ – $6.3 \cdot 10^{-4}$ См/см. Для уменьшения сопротивления на границе литиевого анода и твердого электролита $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ использовался буферный слой Al разной толщины. Было установлено, что напыление Al помогло снизить интерфейсное сопротивление в симметричных ячейках с 147 кОм см² (0 нм Al) до 2.9 кОм см² (150 нм Al) при комнатной температуре. Аналогичные тенденции по оптимальной толщине буферного слоя Al были установлены и для повышенных температур (200 °C). По данным РЭМ, напыление 150 нм Al приводит к плотному и однородному контакту между твердым электролитом и анодом, чего не удалось достичь при использовании более тонкого буферного слоя (10–50 нм). Процессы деградации при хранении и эксплуатации симметричных ячеек не обнаружено. Полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для создания полностью-твердофазных литиевых источников тока.

Библиографический список

1. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications / S. Ramakumar, et al. // Prog. Mater. Sci. 2017. № 88. P. 325–411.
2. Ohta S., Kobayashi T., Asaoka T. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) // J. Power Sources. 2011. № 196. P. 3342–3345.
3. Garnet-like $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($x=0-0.7$) solid state electrolytes enhanced by self-consolidation strategy / P. Zhao, et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2018. № 38. P. 5454–5462.
4. Gu X., Dong J., Lai C. Li-containing alloys beneficial for stabilizing lithium anode: a review // Eng. Rep. 2020. № 3. P. 1–24.
5. Sol-gel synthesis of Al- and Nb-co-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes / E.A. Il'ina, et al. // Ionics. 2020. № 26. P. 3239–3247.